今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)

E P US

出願人又は代理人

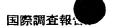
P C,T

国際調査報告

法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

の書類記号 FP-6127PCT		及び下記5	を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04537	国際出願日 (日.月.年) 24.	08.99	優先日 (日.月.年)	28.08.98
出願人(氏名又は名称)	鐘 淵 化 学 工 氵	業株式会	社	*
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			·	
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される		条(PCT18s	条)の規定に従V	、出願人に送付する。
この国際調査報告は、全部で 4	ページである。			·
□ この調査報告に引用された先行打	技術文献の写しも添付さ	れている。	·	
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除ぐ □ この国際調査機関に提出さ	れた国際出願の翻訳文	に基づき国際調査	Eを行った。	
b. この国際出願は、ヌクレオチ この国際出願に含まれる書		んでおり、次の	配列表に基づき国	国際調査を行った。
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディ	スクによる配列表	₹ .	
□ 出願後に、この国際調査機	•			
□ 出願後に、この国際調査機				フ東西ナヘナハ、ビの時法
│ 出願後に提出した書面によ │ 書の提出があった。	る配列表が出願時にお	ける国際田願の開	明示の範囲を超え	る事項を含まない旨の陳述
■ 書面による配列表に記載し 書の提出があった。	た配列とフレキシブル	ディスクによる 面	己列表に記録した	配列が同一である旨の陳述
2. 請求の範囲の一部の調査	ができない(第1欄参照	雲)。		
3. 党明の単一性が欠如して	ハる(第Ⅱ欄参照)。			
4. 発明の名称は 🗓 🗓	頼人が提出したものを対	は認する。		a
□ 次	に示すように国際調査	機関が作成した。		
_				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
5. 要約は	頼人が提出したものをな	承認する。		
国	Ⅲ欄に示されているよ 際調査機関が作成した。 国際調査機関に意見を打	出願人は、この	国際調査報告の	規則38.2(b)) の規定により 発送の日から1カ月以内にこ
6. 要約書とともに公表される図は 第図とする。 □ 出		ある。	x t	c l
. П ж	願人は図を示さなかった	た。		
` □ 本	図は発明の特徴を一層	よく表している。		

This Page Blank (USDIO)



第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

メタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物(A) $50 \sim 99$ 重量部を乳化重合して得られた比粘度 η , が0. $7以上である(共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチルを除く(メタ) アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物(B) <math>50 \sim 1$ 重量 部を合計量が100 重量部となるように添加・重合して得られた、比 粘度 η , が0. 5 以上である重合体混合物からなる塩化ビニル系樹脂用加工助剤及びそれを塩化ビニル系樹脂に配合してなる、加工性、物理特性に優れた(発泡)成形体を与える塩化ビニル系樹脂組成物。

A. 発明の履	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
Int.	C16 C08L27/06 , C08	8J 9/04 , C08F265/	0 6 .
B. 調査を行	テった分野		
	しての対 ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・		
Int.	C16 C08L1/00-101/14, C08F251/00-289/0		·
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの		
			·
•			
国際調査で使用	用した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)	
•			.*
C 間連十2	ると認められる文献		
引用文献の	りてきなりられたの文化		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, 47-23443, A (鐘淵(12. 10月, 1972 (12. 10	上学工業株式会社)	1, 3
	1 2 1 0 月 3 9 7 2 (1 2 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0)、72),特許請求の範囲,	
	第4頁左上欄第9-15行及び第5頁 第13行 (ファミリーなし)	現石上儞弟 911 一弟 9 貝丘 「儞	
			,
X	JP, 49-90338, A (三菱レ	ノイヨン株式会社)	1, 3
	29.8月.1974 (29.08. 第19頁左下欄第18行一第24頁右	- /4/,特許請求の配出及の 5-1欄13行	
	&NL, 7317580, A &DE	E, 2363564, A	,
·	&NL, 7317580, A &DE &FR, 2212351, A &JE &US, 4052482, A &NI	P, 52-1745, B2	
	&US, 4052482, A &NI &CA, 1038534, A &DI	L, 157337, B E 2363564 B	
	(aca, 1038334, A aq.		
x C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献の	のカテゴリー	の日の後に公表された文献	
_	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ	
もの 「下: 〒	願日前の出願または特許であるが、国際出願日	て出願と矛盾するものではなく、 論の理解のために引用するもの	発明の原理又は理
	親ロ則の四願または特許であるか、国际山願ロ 公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
「L」優先権	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考え	
	くは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって	
	理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献	上の文献との、目来有にとっては よって進歩性がないと考えられ	
	願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完	了した日 16.11.99	国際調査報告の発送日 30.1	1.99
国際調査機関	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4 J 8118
日本	国特許庁(ISA/JP)	小野寺 務 (当	<u> </u>
	郵便番号100-8915 却千代中区器が関三丁目 4 米3号	 	大線 3457

4	
国際調査報告	

C (続き).	関連すると認められる文献	関連する
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	&NL, 157337, C &DE, 2363564, C	*
X	JP, 49-120945, A (三菱レイヨン株式会社) 19. 11月. 1974 (19. 11. 74), 特許請求の範囲 &DE, 2414561, A &FR, 2223404, A &AU, 6685574, A &US, 3925510, A &JP, 51-33821, B2 &GB, 1453109, A &IT, 1007491, A &FR, 2223404, B &CA, 1026889, A &DE, 2414561, B &DE, 2414561, C &NL, 159422, B	1, 3
X	JP, 50-123764, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3
\mathbf{X} .	JP, 1-215846, A (三菱レイヨン株式会社)	1, 3
Y	29.8月.1989 (29.08.89), 特許請求の範囲, 第 3頁左上欄第2-19行及び第4頁右上欄第6-9行 (ファミリーなし)	2, 4
A	JP, 50-123761, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
Α	JP, 56-163139, A (三菱レイヨン株式会社) 15. 12月. 1981 (15. 12. 81), 第5頁左下欄第9 -16行	1-4
	&EP, 40543, A &US, 4520166, A &EP, 40543, B &JP, 63-65702, B2	- 0
A	JP, 60-258241, A (日本ゼオン株式会社) 20. 12月. 1985 (20. 12. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-17626, A (吳羽化学工業株式会社) 20.1月.1998 (20.01.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-182911, A (日本ゼオン株式会社 外1名) 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
0		
	•	

PCT

世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際田願



(51) 国際特許分類6

C08L 27/06, C08J 9/04, C08F 265/06

(11) 国際公開番号 A1 WO00/12621

(43) 国際公開日

2000年3月9日(09.03.00)

AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/04537

JP

(22) 国際出願日

1999年8月24日(24.08.99)

(30) 優先権データ

特願平10/243343

1998年8月28日(28.08.98)

添付公開書類

(81) 指定国

国際調査報告書

許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP]

〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

阪下典子(SAKASHITA, Noriko)[JP/JP]

〒673-0018 兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-301 Hyogo, (JP)

三木康弘(MIKI, Yasuhiro)[JP/JP]

〒672-8002 兵庫県姫路市北原881 Hyogo, (JP)

高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP]

〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13-202 Hyogo, (JP)

(74) 代理人

朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.)

〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号

NSビル Osaka, (JP)

(54)Title: PROCESSING AID FOR VINYL CHLORIDE RESIN AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54)発明の名称 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract

A processing aid for vinyl chloride resins which comprises a polymer mixture having a specific viscosity η_{sp} of 0.5 or higher obtained by emulsion-polymerizing 50 to 99 parts by weight of a monomer mixture (A) consisting mainly of methyl methacrylate to obtain a latex of a (co)polymer having a specific viscosity η_{sp} of 0.7 or higher, adding 50 to 1 part by weight of a monomer mixture (B) consisting mainly of one or more (meth)acrylic esters excluding methyl methacrylate to the latex, and polymerizing the monomer mixture (B) in the presence of the latex, the total amount of mixtures (A) and (B) being 100 parts by weight; and a vinyl chloride resin composition which comprises the processing aid and a vinyl chloride resin and gives a (foamed) molding excellent in processability and physical properties.

メタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物(A)50~99 重量部を乳化重合して得られた比粘度 n ,,が 0 . 7以上である(共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチルを除く(メタ) アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物(B)50~1重量 部を合計量が100重量部となるように添加・重合して得られた、比 粘度 n ,,が 0 . 5以上である重合体混合物からなる塩化ビニル系樹脂 用加工助剤及びそれを塩化ビニル系樹脂に配合してなる、加工性、物 理特性に優れた(発泡)成形体を与える塩化ビニル系樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

DEEFFFGGGGGGGGGHHIIIIIJKKKKK MESIRABDEHMNWRRUDELNSTPEGPR ドエスフフガ英ググガガギギギクハイアイイアイ日ケキ北峡 ニトインンン ナジナビアアシアガドルラドスリ アギ ニトインンス ダア ア・・ナリネラエ ラア ス カーン フス ダア ア・・ナリネラエ ラア ス ア ン メ

明細書

塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ塩化ビニル系樹脂組成物

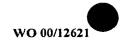
技術分野

本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤、およびそれを含んだ加工性にすぐれ、物理特性にすぐれた成形体または良好な特性を有する発泡成形体を与える(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよび(または)アクリル酸エステルとする塩化ビニル系樹脂用加工助剤に関したまた該加工助剤、塩化ビニル系樹脂、さらには任意成分である発泡剤を含有する(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

背景技術

塩化ビニル樹脂は物理的性質および化学的性質にすぐれた成形体を与えるため、種々の分野で広く使用されている。しかし、加工温度が熱分解温度に近いため、成形可能な温度領域が狭く、しかも溶融状態になるまでの時間が長いなど、種々の加工上の問題がある。

今日、前記加工上の問題を克服しようとする多くの技術が知られている。代表的な技術としては、たとえば塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加する技術、塩化ビニルに他の単量体、たとえば酢酸ビニルなどを共重合させた塩化ビニル系樹脂を使用する技術、塩化ビニル樹脂に他の樹



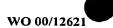
脂成分を混合する技術などが知られている。

前記のような問題を解決するために、特公昭40-5 311号公報には、比較的高分子量のメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工助剤として配合するが法が提案されている。しかし、添加された加工助剤が成形品の中で未ゲル化物(一般に「フィッシュアイ」とよばれる)として残りやすく、そのため製品の外観を損いやすい。また、製品光沢の向上、2次加工性の向上、発力に発現されない。

また、特公昭 5 2 - 4 9 0 2 0 号公報および同 5 3 - 2 8 9 8 号公報には、メタクリル酸メチルの重合体または優位量のメタクリル酸メチルと劣位量のアクリル酸エ

また、近年、塩化ビニル系樹脂を軽量化し、成形品コストを低下させる手段として、発泡成形が注目されている。前記塩化ビニル系樹脂の発泡成形においてはは、一般にメタクリル酸メチルを主成分とする加工助剤を発泡が出るが知られている。しかの発泡を増し、かつ発泡にかかくは成形品の外観を均一に足りとに発泡倍率を上げることは困難である。一方、市場からは塩化ビニル系樹脂のさらに高い倍率の発泡体が強く要求されている。

特公昭40-5311号公報に開示されているように、 従来からメタクリルを主成分とする高分子量の 共重合体を塩化ビニル系樹脂に添加することで加工を 改とは知られており、より高分子量のしたは が高くなることは予測できる。したビ が高くなることは予測けののただ がのコエ助剤のした場合に透明性の低下が生じる ル系樹脂に添加した場合にが低下が生じない。 時の伸びなどの2次加工性も低下することがあり、 時の伸びなどの2次加工性も低下することがあり、必ず



しも実用に適するものでない。

最終的な組成物中での加工助剤の微細構造がどのように影響しているかは未だ詳細には不明である。しかし、加工助剤をより高分子量化することにより、その分散性が低下することが原因であると考えられる。

4

発明の開示

前記のごとき実状に基づき、より少量の添加で塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化性を改善し、加工性をよくし、さらに発泡性を大幅に改良する加工助剤について組成の面から鋭意検討を行った。その結果、充分高分子量化しためののがある。そのおり、大夕クリルを主成分とする特定組成のでは、特定組成が特定量の単量体を重合させて外層を形成したものを加工助剤に用いることにより前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

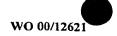
とからなる単量体混合物 (B) 50~1重量部を、合計量が100部となるように添加・重合して得られた比粘度 n。,が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤(請求の範囲第1項)、

塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求項1記載の加工助剤(請求の範囲第2項)、

塩 化 ビ ニ ル 系 樹 脂 1 0 0 重 量 部 お よ び 請 求 項 1 記 載 の 塩 化 ビ ニ ル 系 樹 脂 用 加 工 助 剤 0 . 1 ~ 3 0 重 量 部 か ら な る塩 化 ビ ニ ル 系 樹 脂 組 成 物 (請 求 の 範 囲 第 3 項) 、 お よ び塩 化 ビニ ル 系 樹 脂 1 0 0 0 重 量 部 、 請 求 項 1 記 載 の 塩 化 ビニル 系 樹 脂 加 工 助 剤 0 . 1 ~ 3 0 重 量 部 お よ び 発 泡 剤を 添 加 し て な る 発 泡 剤 含 有 塩 化 ビ ニ ル 系 樹 脂 組 成 物 (請 水 の 範 囲 第 4 項)

に関する。

発明を実施するための最良の形態



spは0.7以上であり、また2段重合体混合物の比粘度nspは0.5以上である。

ここで、比粘度 η_{sp} は試料 0.1 g を 100 m 1 のクロロホルムに溶解した溶液を用いて、 30 $\mathbb C$ で測定した値を示す。

前記2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工助剤に用いることにより、以下の加工助剤の添加によって期待される効果を顕著に発現させることができる。

- ① 少量の添加で、塩化ビニル系樹脂が本来有するすぐれた物理的、化学的特性を損うことなく、ゲル化を促進し、また 2 次加工性を改良することができる。
- ②発泡成形時の比重を低下させることができる。
- ③製品の光沢を向上させることができる。

本発明の加工助剤は、単量体混合物(A)を乳化重合して得られた1段目重合体のラテックスの存在下で単量体混合物(B)を添加し、重合して得られる2段重合体混合物からなり、塩化ビニル系樹脂のすぐれた透明性などの性質を低下させることなしに、すぐれたゲル化性、加工性などの特性を与えるものである。

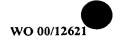
単量体混合物(A)は、メタクリル酸メチル51~100重量%、好ましくは60~90重量%、チルの60では70~85重量%と、メタクリル酸エステルのの中はステルがらばれた単量体0~49重量%、好ましくは0~40重量%、さらに好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~5重量%とからなる。

単量体混合物(A)中のメタクリル酸メチルの割合が 51重量%未満の場合には、透明性、加工性などが低下 する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル 酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれ た単量体が49重量%をこえると透明性、加工性などが 低下する。さらにこれらと共重合可能なビニル系単量体 が20重量%をこえるとゲル化性、透明性が低下する。

単量体混合物(A)中のメタクリル酸メチルを除くタクリル酸エステルの具体例としては、メタクリル酸エカリル酸プロピル、メタクリル酸スチルル酸でカリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリル酸でカウリルなどのアクリル酸ステルなどがあがる。たれのアクリル酸ステルなどがあがる。たれらのメタクリル酸メチルなどがあがある。たれいてカリカ酸ステルは、単独で用いてもよい。

単量体混合物 (A) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

単量体混合物 (A) を乳化重合して得られた (共) 重合体 (1 段目重合体) の比粘度 η s p は 0 . 7 以上、好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 9 、より好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 8 、



とくに好ましくは $0.9 \sim 1.7$ である。ここで、比粘度 η_{sp} は試料 0.1 gをクロロホルム 100 m 1 中に溶解させ、 30 で測定した値である。比粘度が 0.7 未満の場合には、充分な加工性が得られなくなる。また、 1.9 をこえると透明性、加工性が低下する傾向がある。

単量体混合物 (B) は、メタクリル酸メチル 0~49 重量%、好ましくは20~49重量%、さらに好ましくは30~45重量%と、メタクリル酸メチルの中からえりリル酸エステルの中からえいがアクリル酸エステルの中量%、らばれた少なくとも1種の単量体51~100重量%、好ましくは55~70重量%と、これらと共重合可能なビニル系単量体0~20重量%、好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~5重量%とからなる。

単量体混合物(B)を、1段目重合体ラテックスの存在下で重合させて1段目重合体の外層に混合物(B)からの(共)重合体を設けることにより、前記加工助剤が塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぐことができる。この結果、塩化ビニル系樹脂に効率よく粘性や弾性を付与することができる。

単量体混合物(B)中のメタクリル酸メチルの割合が49重量%をこえると、良好なゲル化性が失われたり、未ゲル化物が発生しやすくなる。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた少なくとも1種の単量体の割合が51重量%未満の場合も同様である。さらに、これらと共重合可能なビニル系単量体は必要であれば20

重量%をこえない範囲で用いることができるが、できるだけ少量であることが好ましい。

単量体混合物(B)中の人体では、メタクリル酸メテルの具体例としてル、メタクリル酸で、カクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタクリルでは、メタがカーと、カクリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、カリルでは、はのではカリルでは、カウリルがガラスを、単れののアクリルがガラスを、単れるには、カリルでは、はらいの低いがガラスをいい。

単量体混合物 (B) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の加工助剤を製造するのに使用する単量体混合物(A)と単量体混合物(B)との割合は、合計量が100重量部になるように単量体混合物(A)50~99重量部、好ましくは60~95重量部、さらに好ましくは10部、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは10

10

~ 3 5 重量部である。

本発明の加工助剤は、たとえば以下の方法で製造することができる。

まず、単量体混合物(A)を適当な媒体、乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などの存在下で乳化重合させ、単量体混合物(A)から1段目重合体ラテックスを得る。ついで、1段目重合体ラテックスに単量体混合物(B)を添加して順次重合を行なう。このように各々の混合物を逐次重合させることにより、1段目重合体が内層となり、単量体混合物(B)からの(共)重合体が外層となる2段重合体混合物が製造される。

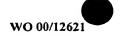
前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。 前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たと えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベン ゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホ コハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

前記連鎖移動剤にはとくに限定はないが、たとえば t ードデシルメルカプタン、 t ーデシルメルカプタン、 n ードデシルメルカプタン、 n ーデシルメルカプタンなど が使用され得る。

前記重合反応時の温度や時間などにもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の比粘度、粒子径になるように適宜調整すればよい。

単量体混合物(B)の添加にあたっては、前段の重合が完結していることを確認して添加することにより、前段の単量体混合物(A)と混合することなく、各段の重合を行なうことができる。

このようにして得られる2段重合体混合物ラテックス



は平均粒子径100~3000Å、好ましくは100~ 2000Åであり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

得られた 2 段重合体混合物の比粘度 η_{sp} は 0.5 以上、好ましくは 0.5 ~ 1.7 、より好ましくは 0.6 ~ 1.6 ~ 1.5 である。ここで、6、さらに好ましくは 0.7 ~ 1.5 である。ここで、比粘度 η_{sp} は試料 0.1 gをクロロホルム 1.0 の m 1 中に溶解させ、 3.0 ℃で測定した値である。前記比粘度が 0.5 未満の場合には、充分な加工性が得られなくなる。また、 1.7 をこえると、透明性、加工性が低下する傾向にある。

また、えられた 2 段重合体混合物から、通常、平均粒子径が 3 0 ~ 3 0 0 μ m の白色粉末状のものを分離して、加工助剤として塩化ビニル系樹脂あるいは発泡剤含有塩化ビニル系樹脂に配合される。

本発明の加工助剤は、通常の方法にしたがって塩化ビニル系樹脂に混合することにより、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物が製造される。

前記塩化ビニル系樹脂と前記加工助剤との混合割合は、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して前記加工助剤0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。前記加工助剤の量が0.1重量部未満になると使用する効果が充分得られなくなり、30重量部をこえると塩化ビニル系樹脂のすぐれた機械的特性が損われる。

前記塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単位80

~ 1 0 0 重量 % 、 塩化 ビニル と 共 重 合 可 能 な そ の 他 の 単 量 体 か ら の 単 位 0 ~ 2 0 重 量 % か ら な る 重 合 体 で あ る。

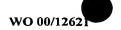
前記塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体としては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度などには特別な限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用し得る。

このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、80重量%以上の塩化ビニル単量体とその他の共重合可能な単量体(たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど)との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂組成物を製造する際に、さらには発泡剤を添加して発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物にしてもよい。この場合、前記加工助剤は、発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤として使用されることになる。

前記発泡剤を含有する塩化ビニル系樹脂組成物における発泡剤の添加量は、その目的に応じて適宜きめればよく、とくに限定されるものではない。少なくなると充分な発泡倍率の成形体が得られず、多くなると均一な発泡成形体が得られ難いため、通常、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.2~6重量部である。この場合、発泡成形体の発泡倍率は2~5倍程度になる。



本発明で使用される前記発泡剤としては、熱分解型無 機 発 泡 剤 お よ び 熱 分 解 型 有 機 発 泡 剤 が 好 ま し い 。 前 記 熱 分解型無機発泡剤の例としては、たとえば重炭酸ナトリ ウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどがあ げられる。また、前記熱分解型有機発泡剤としては、た とえば N,N ′ - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、 N , N ' - \mathcal{I} $\mathcal{I$ アミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、 アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼ ンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジ ドなどのスルホニルヒドラジド化合物などがあげられる。 また、前記以外の発泡剤として、二酸化炭素、チッ素な どの不活性ガス、プロパン、ブタン、ペンタン、塩化メ チル、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロメタ ンなどの有機溶剤系発泡剤も使用され得る。前記発泡剤 は、 単 独 で 用 い て も よ く 、 2 種 以 上 を 組 み 合 わ せ て 使 用 してもよい。

本発明の(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物には、実用に際して必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などを配合して使用してもよい。

本発明の(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物は、加工性にすぐれ、ブロー成形、インジェクション成形、カレンダー成形、押出成形などの方法で成形することができる。得られる成形体は透明性、光沢、表面の平滑性などの外観や、2次加工性にすぐれ、発泡成形に用いるため、塩化ビニル系樹脂を使用するすべての分野、たとえばフィルム・シート、異形成形体などに用いられる。とくに、低比重化お

よび表面の平滑性などの点から発泡成形体の製造に好ましく使用され得る。

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」または「%」は、とくにことわらないかぎり、それぞれ「重量部」または「重量%」を表す。

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

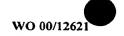
(比粘度 (η 、 ,) の測定)

試料 0 . 1 g を 1 0 0 m l のクロロホルムに溶解させ、 3 0 ℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度 計を用いて測定した。

(ゲル化性)

ポリ塩化ビニル(平均重合度 6 8 0) 1 0 0 部に、加工助剤 6 . 0 部、炭酸カルシウム 5 . 0 部、ステアリン酸鉛 3 . 0 部、ステアリン酸鉛 3 . 0 部、ステアリン酸カルシウム 0 . 8 部、ロロンカル社、LOXIOL Gー21) 0 . 3 部、脂肪酸エステル(ヘンケル社、LOXIOL Gー31) 0 . 5 部、脂肪族アルコールニ基性エステル(ヘンケル社、LOXIOL Gー60) 0 . 4 部および酸化ポリエチレンワックス(ヘキストロ) 4 部および酸化ポリエチレンワックス(ヘキストロ) 0 . 5 部を配合したのをヘンシェルミキサーにて混合した。内温110℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

得られたパウダーコンパウンド 6 2 g を 小型 混 練 試 験機 (ブラベンダー社 製 プラスチコーダー、 P L E - 3 3



1)を用いて、150℃の温度で混練し、混練時間対トルクの曲線で、最低のトルクと最大のトルクの点を結んだ直線の傾きからゲル化性を評価した。この傾きが大きいほどゲル化性がよいと判断した。

(透明性)

ポリ塩化ビニル(平均重合度 6 8 0) 1 0 0 部に、加工助剤 3 . 0 部、オクチルスズメルカプト系安定剤 1 . 5 部、エポキシ化大豆油 1 . 5 部、ステアリン酸ブチル 1 . 0 部および脂肪酸のポリグリコールエステル 0 . 5 部を配合したものをヘンシェルミキサーにて混合し、内温 1 1 0 ℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

得られたパウダーコンパウンドを、8インチテストロールを用いて170℃で5分間の混練を行なったのち、180℃で15分間プレスし、厚さ3mmのプレス板を作製した。得られたプレス板の、全光線透過率および曇価をJIS-6714に準じて測定した。全光線透過率の数字が大きいほど透明性がよいことを示す。 価は数字が小さいほどよいことを示す。

(発泡性)

ゲル化性の評価で使用された配合物に、さらにアゾジカルボンアミド1.0部を配合し、前記と同様の方法でパウダーコンパウンドを得た。東洋精機 (株)製ラボプラストミル付属の小型押出機 (2D20C)で170℃で成形した。得られた矩形成形体の比重を評価した。成形体の比重が低いものほど発泡倍率が高く、発泡性がよいといえる。

実 施 例 1

撹拌機付き8リットル反応器にあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ0. 7部を入れ、さらに以後加える副原料に含まれる水量もあわせて水の全量を200部となるように水を加えた。前記反応器内の液相部にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、撹拌しながら内容物を70℃に昇温した。

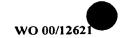
つぎに、前記反応器にメタクリル酸メチル(MMA)60部、アクリル酸ブチル(BA)20部よりなる単量体混合物(A)を一括追加し、ついで過硫酸カリウム 0.05部を添加したのち、1時間撹拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。

そののち、MMA 6部およびBA 14部からなる 単量体混合物(B)を1時間あたり30部程度の速度で 滴下した。滴下終了後、内容物を90分間、70℃に保 ち、そののち冷却して、ラテックスを得た。

重合転化率は99.5%であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させた。90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。得られた2段重合体混合物の態水ケーキを2段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の試料(1)を得た。

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。処方とともに結果を表1に示す。

なお、表中、 M M A はメタクリル酸メチル、 B A はアクリル酸ブチル、 B M A はメタクリル酸ブチル、 E A はアクリル酸エチル、 A N はアクリロニトリルを示す。



実施例2~7および比較例1~3

表 1 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様にして試料 (2) ~ (10) を得た。

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。結果を表1に示す。

1	ł	(

試料 No. 組成(部) 単量(またに	単量体混合物 (A)					٠	>	>	-			-
	ı		(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(9)	(2)	(8)	(6)	(10)
#4 *\frac{140}{51}		MMA	09	65	65	89	65	20	75	24	32	48
	または同相当物	BMA	ı	l	10	ı	1	1	ŀ	i	ļ	í
	-	BA	20	10	ı	ı	l	4	1	56	48	1
		EA	1	I	ı	12	വ	ı	l	ı	1	12
		AN	ı	വ	ı	ı	10	ı	വ	1	1	ı
		St		1	ಬ	ı	ı	မ	I	ı	1	20
	単量体混合物(B)	MMA	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
		BA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1段目重合体の n sp	ds		1.11	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.06	1.11	1.12	1.03
2 段重合体混合物のnsp	o n sp		0.80	0.84	08.0	08.0	0.81	0.82	0.79	08.0	0.82	08.0
ラテックス平均粒子径	1子径 (A)		1600	1600	1500	1600	1700	1500	1600	1600	1600	1700
透明性全光	全光線透過率 (%)		72.5	9.69	9.69	2.89	689	68.2	67.5	50.0	58.3	59.7
	曇価 (%)		15.5	15.5	15.5	15.7	15.6	16.2	29.6	25.2	21.4	22.4
ゲル化性 (Nm/min.)	min.)		8.21	8.14	8.02	8.12	8.08	5.21	4.80	2.56	2.88	2.67
発泡性 (g/cm ³)	3)		0.43	0.45	0.46	0.44	0.46	0.50	0.55	0.88	0.85	080

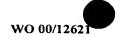


表 1 の 結 果 よ り 、 試 料 (1) ~ (7) を 用 い る と 良 好 な ゲ ル 化 性 、 発 泡 性 を 有 す る 組 成 物 が 得 ら れ る が 、 メ タ ク リ ル 酸 メ チ ル 以 外 の メ タ ク リ ル 酸 エ ス テ ル や ア ク リ ル 酸 エ ス テ ル や こ れ ら と 共 重 合 可 能 な ビ ニ ル 系 単 量 体 の 割 合 を 本 発 明 の 範 囲 を こ え て 高 く し た 単 量 体 混 合 物 (A) 相 当 物 を 用 い た 試 料 (8) ~ (1 0) を 用 い た 場 合 に は 、 ゲ ル 化 性 、 発 泡 性 が 低 下 す る こ と が わ か る 。

実 施 例 8 ~ 1 2 お よ び 比 較 例 4 ~ 6

表 2 に 示 し た 組 成 に し た が っ て 、 実 施 例 1 と 同 様 に し て 試 料 (1 1) ~ (1 8) を 得 た 。

得られた 試料 を 用いて、 前 記 評 価 を 行 なった。 結 果 を 表 2 に 示 す 。

11	k	3	
"	r	٠,	

				表	7					
実施例番号	中		8	6	10	11	12	比較例4	比較例5	比較例6
試料 No.			(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
組成(部)	単量体混合物(A)	MMA	89	89	89	89	89	89	89	89
		ВА	12	12	12	12	12	12	12	12
	単量体混合物(B)	MMA	8	8	2	ಬ	2	16	18	12
	または同相当物	BMA	2	63	ı	l	1	4	2	i
		BA	10	∞	13	13	15	ĵ	i	ŀ
		EA	ſ	2	l	ı	က	1	1	l
-		AN	1	ı	2	ı	1	l	i	က
		St	1	ı	I	2	i	I	ı	2
1段目重合	段目重合体の η sp		1.12	1.12	1.13	1.13	1.07	1.12	1.13	1.09
2段重合体	段重合体混合物のη _{Sp}		0.84	0.82	0.83	0.85	0.78	08.0	0.82	0.78
ラチックス	ス平均粒子径(Å)		1600	1600	1600	1600	1500	1600	1600	1600
透明性	全光線透過率(%)	_	72.0	72.2	69.5	69.3	67.0	58.6	55.2	53.3
	泰価(%)		15.1	15.1	15.5	15.6	18.2	22.6	25.8	28.2
ゲル化性	ゲル化性 (Nm/min.)		8.14	8.02	66'2	7.89	7.24	6.13	5.93	4.26
発泡性 (g/cm3)	/cm3)		0.43	0.44	0.47	0.47	0.50	0.77	0.82	0.95



表2の結果より、試料(11)~(15)のように単量体混合物(B)の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ゲル化性および発泡性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物(B)相当物を用いた試料(16)~(18)を用いた場合には、透明性、ゲル化性および発泡性が低下することがわかる。

実施例13~16および比較例7、8

表 3 に示した 組成 にしたがって、 実施 例 1 と同様にして試料 (19)~(24) を得た。

得られた 試 料 に つ い て 、 前 記 評 価 を 行 な っ た 。 結 果 を 表 3 に 示 す 。

1	k	ķ

က

実施例番号	пlp		13	14	15	16	比較例7	比較例8
財教 No.			(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
組成(部)	単量体混合物(A)	MMA	51	09	89	77	32	24
		BA	6	10	12	13	∞	9
	単量体混合物(B)	MMA	12	6	9	3	18	21
		BA	28	21	14	7	42	49
1段目重合体のη _{sp}	体の n sp		1.23	1.18	1.12	1.06	1.35	1.42
2 段重合体混	混合物のηsp		08.0	62.0	0.84	0.82	0.80	0.78
ラチックス	ラテックス平均粒子径(Å)		1500	1500	1600	1600	1600	1600
透明性	全光線透過率(%)	(48.2	67.2	71.5	67.5	35.3	28.4
	曇価 (%)		32.1	16.7	15.2	16.6	35.2	38.2
ゲル化性 (N	(Nm∕min.)		7.89	8.14	8.20	8.02	3.21	3.13
発泡性 (g	/cm3)		0.56	0.47	0.45	0.50	0.85	0.91

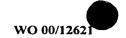


表3の結果より、試料(19)~(22)のように、 単量体混合物(A)の量が本発明の範囲内である場合に は、良好なゲル化性、発泡性を有する組成物が得られる。 一方、試料(23)、(24)のように、単量体混合物 (A)の量が本発明の範囲より少量である場合には、ゲ ル化性、発泡性が充分ではないことがわかる。

実施例17~20

表 4 に 示 し た 組 成 に し た が っ て 実 施 例 1 と 同 様 に し て 試 料 (2 5) ~ (2 8) を 得 た 。

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表4に示す。

比較例 9

撹拌機付き8リットル反応器にあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ 0 . 5 部および過硫酸カリウム 0 . 0 3 部を入れ、さらに水を加えて水の全量を 2 0 0 部とした。前記反応器内にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、撹拌しながら内容物を 7 0 ℃に昇温した。

つぎに、前記反応器にMMA 68部、BA 12部よりなる単量体混合物(A)を1時間あたり30部程度の速度で滴下した。滴下終了後、1時間撹拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。

そののち、 M M A 6 部および B A 1 4 部からなる 単量体混合物 (B) を 1 時間あたり 3 0 部程度の速度で 滴下した。滴下終了後、内容物を 9 0 分間、 7 0 ℃ に保 ち、そののち冷却して、ラテックスを得た。

重合転化率は99.4%であった。実施例1と同様に、得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固

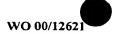
させた。 9 0 ℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。 得られた 2 段重合体混合物の脱水ケーキを 2 段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により 5 0 ℃で 1 5 時間乾燥させて白色粉末状の試料(2 9) を得た。

得られた試料について、前記評価を行なった。処方とともに結果を表4に示す。

比較例 1 0

表4に示した組成にしたがって比較例9と同様にして重合体試料(30)を得た。

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表4に示す。



表

実施例番号	垣		17	18	19	20	比較例9	比較例10
財料 No.			(22)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
組成(部)	単量体混合物(A)	MMA	89	89	89	89	89	89
		BA	12	12	12	12	12	12
	単量体混合物(B)	MMA	9	9	9	9	9	9
		BA	14	14	14	14	14	14
開始剤量	(銀)		0.05	0.01	0.005	0.001	0.03	0.1
乳化剤量	(報)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5
1段目重合体のηsp	体の n sp		0.92	1.01	1.13	1.22	0.71	0.63
2段重合体	合体混合物のnsp		0.63	0.73	0.84	1.00	0.43	0.32
ラチックス	ラテックス平均粒子径 (Å)		1600	1500	1600	1600	1500	1600
透明性	全光線透過率(%))	8.69	71.2	70.8	70.5	71.8	71.9
	桑価 (%)		15.8	15.2	15.4	15.5	15.0	15.0
ゲル化性	(Nm/min.)		6.23	7.02	8.14	8.26	5.37	4.02
発泡性 (g/	/cm3)		0.51	0.45	0.43	0.42	0.82	0.89

表 4 の結果より、1 段目重合体の η_{sp} は0.7以上であるが、2 段重合体混合物の η_{sp} が0.5 未満の試料(29)、また 1 段目重合体の η_{sp} が0.7 未満でかつ 2 段重合体混合物の η_{sp} も 0.5 未満の試料(30)を用いた場合には、充分な発泡性が得られないことがわかる。したがって、1 段目重合体の η_{sp} は 0.7 以上、かつ 2 段重合体混合物の η_{sp} は 0.5 以上でなければならないことがわかる。

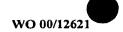
実施例21~23および比較例11、12

実施例1で用いた試料(1)の塩化ビニル樹脂への配合割合の効果を評価するために、前記評価方法における試料(1)6.0部(塩化ビニル樹脂100部に対し)にかえて、表5に記載の配合部数にし、そのほかは前記評価方法と同様にして評価した。ただし、比較例12の場合には、組成物の不均一性がまして、透明性、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。結果を表5に示す。

表 5

実施例	番号	21	22	23	比較例11	比較例12
試料N	ο.	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
配合部数	数(部)	0.5	6	15	0.01	40
透明性	全光線透過率(%)	70.2	72.5	68.3	50.5	_
	曇価 (%)	16.4	15.5	16.8	16.8	
ゲル化	生 (Nm/min.)	3.23	8.21	8.14	1.42	_
発泡性	(g/cm ³)	0.82	0.43	0.46	1.02	_

表5の結果より、本発明の範囲内で試料(1)を配合した組成物は、良好な透明性、ゲル化性、発泡性を有し



ているが、比較例11のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らして使用した場合には充分なゲル化性、発 泡性が得られないことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の加工助剤を用いた樹脂組成物は、透明性が良好であるのに加えて、ゲル化性および発泡性が良好である。このような好ましい特徴を有する樹脂組成物が塩化ビニル系樹脂100部に対して0.1~30部という少量の加工助剤の添加により製造される。

請求の範囲

メタクリル酸メチル51~100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた少なくとも1種の単量体0~49重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0~20重量%とからなる単量体混合物(A)50~99重量部を乳化重合して得られた比粘度ηspが0.7以上である(共)重合体のラテックスの存在下で、

メタクリル酸メチル 0 ~ 4 9 重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた少なくとも1種の単量体51~100重量%とからなる単量体混合物(B)50~1重量部を合計量が100重量部となるように添加・重合して得られた比粘度η_{sp}が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤。

- 塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求の範囲第1項記載の加工助剤。
- 3. 塩化ビニル系樹脂100重量部および請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1~30 重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物。
- 4. 塩化ビニル系樹脂100重量部および請求の範囲第 1項記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0. 1~30 重量部からなる混合物に、さらに発泡剤を添加してな る発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08L27/06, C08J9/04, C08F265/06					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS	SEARCHED				
	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42, C08F251/00-289/00				
Documentati	on searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.		
Х	<pre>JP, 47-23443, A (Kaneka Corpora 12 October, 1972 (12.10.72),</pre>	tion),	1,3		
	Claims; page 4, upper left colu	mn, lines 9-15;			
	page 5, upper right column, lin	ne 9 to page 9,			
	lower left column, line 13 (Fa	amily: none)			
х	JP, 49-90338, A (Mitsubisi Rayo	n Co., Ltd.),	1,3		
	29 August, 1974 (29.08.74), Claims, page 19, lower left colu	umn. line 18 to page 24.			
	upper right column, line 13				
1	& NL, 7317580, A & DE, 23635	564, A			
	& NL, 7317580, A & DE, 23635 & FR, 2212351, A & JP, 52-17 & US, 4052482, A & NL, 15733	745, B∠ 87, B			
	& CA, 1038534, A & DE, 23635 & NL, 157337, C & DE, 23635	664, B			
	& NL, 157337, C & DE, 23635	564, C			
х	JP, 49-120945, A (Mitsubisi Ray	on Co., Ltd.),	1,3		
	19 November, 1974 (19.11.74),				
	Claims & DE. 2414561, A & FR, 22234	104, A			
	& DE, 2414561, A & FR, 22234 & AU, 6685574, A & US, 39255	510, A			
<u> </u>	& JP, 51-33821, B2 & GB, 14531		1		
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.					
	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte priority date and not in conflict with the			
considered to be of particular relevance		understand the principle or theory und "X" document of particular relevance; the	lerlying the invention		
date	document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered	ered to involve an inventive		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other		step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be			
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other		considered to involve an inventive ste combined with one or more other sucl			
means		combination being obvious to a person	n skilled in the art		
than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report					
16 1	November, 1999 (16.11.99)	30.11.1999			
No	colling address of the ICA/	Authorized officer			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Withousee officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04537

& IT, 1007491, A & FR, 2223404, B & CA, 1026889, A & DE, 2414561, B & DE, 2414561, C & NL, 159422, B JP, 50-123764, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1975 (29.09.75), Claims (Family: none) JP, 1-215846, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 29 August, 1989 (29.08.89), Claims; page 3, upper left column, lines 2-19,	1,3
29 September, 1975 (29.09.75), Claims (Family: none) JP, 1-215846, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 29 August, 1989 (29.08.89),	
29 August, 1989 (29.08.89),	1,3
Claims: page 3 upper left column, lines 2-19,	
And page 4, upper right column, lines 6-9 (Family: none)	2,4
JP, 50-123761, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 29 September, 1975 (29.09.75), Claims (Family: none)	1-4
JP, 56-163139, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 15 December, 1981 (15.12.81), page 5, lower left column, lines 9-16 & EP, 40543, A & US, 4520166, A & EP, 40543, B & JP, 63-65702, B2	1-4
JP, 60-258241, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 December, 1985 (20.12.85), Claims (Family: none)	1-4
JP, 10-17626, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims (Family: none)	1-4
JP, 10-182911, A (Nippon Zeon Co., Ltd., et al.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims (Family: none)	1-4
	Claims (Family: none) JP, 56-163139, A (Mitsubisi Rayon Co., Ltd.), 15 December, 1981 (15.12.81), page 5, lower left column, lines 9-16 & EP, 40543, A & US, 4520166, A & EP, 40543, B & JP, 63-65702, B2 JP, 60-258241, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 December, 1985 (20.12.85), Claims (Family: none) JP, 10-17626, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims (Family: none) JP, 10-182911, A (Nippon Zeon Co., Ltd., et al.), 07 July, 1998 (07.07.98),

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



国際出願番号 PCT/JP99/04537

Int. Cl ⁶ C08L27/06 , C08J 9/04 , C08F265/06 B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁶ C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42 , C08F251/00-289/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの					
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl ⁶ C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42 , C08F251/00-289/00					
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl ⁶ C08L1/00-101/14, C08J9/00-9/42 , C08F251/00-289/00					
C08F251/00-289/00					
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの					
ACTION CHIECH CONTRACTOR OF					
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)					
国际調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)					
C. 関連すると認められる文献					
引用文献の					
12.10月.1972 (12.10.72), 特許請求の範囲,					
第4頁左上欄第9-15行及び第5頁右上欄第9行-第9頁左下欄 第13行(ファミリーなし)					
X JP, 49-90338, A (三菱レイヨン株式会社) 1, 3 29.8月.1974 (29.08.74), 特許請求の範囲及び					
第19頁左下欄第18行-第24頁右上欄13行					
&NL, 7317580, A &DE, 2363564, A					
&FR, 2212351, A &JP, 52-1745, B2 &US, 4052482, A &NL, 157337, B					
&CA, 1038534, A &DE, 2363564, B					
x C欄の続きにも文献が列挙されている。					
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献					
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理					
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 論の理解のために引用するもの					
以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの					
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以					
文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの					
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献					
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 30.11.99					
16. 11. 99					
国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) ~ 4 J 8118					
日本国特許庁 (ISA/JP) 小野寺務 (中)					
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3457					





国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04537

	国际嗣复牧口	<u> </u>		
C(続き).	こ(続き). 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
	&NL, 157337, C &DE, 2363564, C			
X	JP, 49-120945, A (三菱レイヨン株式会社) 19.11月.1974 (19.11.74), 特許請求の範囲 &DE, 2414561, A &FR, 2223404, A &AU, 6685574, A &US, 3925510, A &JP, 51-33821, B2 &GB, 1453109, A &IT, 1007491, A &FR, 2223404, B &CA, 1026889, A &DE, 2414561, B &DE, 2414561, C &NL, 159422, B	1, 3		
X	JP, 50-123764, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3		
X	JP, 1-215846, A (三菱レイヨン株式会社)	1., 3		
Y	29.8月.1989 (29.08.89), 特許請求の範囲, 第 3頁左上欄第2-19行及び第4頁右上欄第6-9行 (ファミリーなし)	2, 4		
A	JP, 50-123761, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 9月. 1975 (29. 09. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 – 4		
A	JP, 56-163139, A (三菱レイヨン株式会社) 15.12月.1981 (15.12.81), 第5頁左下欄第9	1-4		
	-16行 &EP, 40543, A &US, 4520166, A &EP, 40543, B &JP, 63-65702, B2			
A	JP, 60-258241, A (日本ゼオン株式会社) 20. 12月. 1985 (20. 12. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4		
A	JP, 10-17626, A (呉羽化学工業株式会社) 20.1月.1998(20.01.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4		
A	JP, 10-182911, A (日本ゼオン株式会社 外1名) 7.7月.1998(07.07.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 – 4		